

RUBBER COMPOSITION FOR BEAD FILLER OF TIRE

INVENTOR: YASUHIRO MIZUMOTO, et al. (3)  
ASSIGNEE: YOKOHAMA GOMU KK  
APPL NO: 56-95927  
DATE FILED: Jun. 23, 1981  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  
ABS GRP NO: C157  
ABS VOL NO: Vol. 7, No. 66  
ABS PUB DATE: Mar. 18, 1983  
INT-CL: C08L 7\*00; B60C 1\*00; C08K 5\*29; C08L 9\*00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled composition exhibiting high dynamic modulus after vulcanization, and having excellent moldability, by compounding a solid rubber such as natural rubber, a specific liquid diene rubber, a masked polyisocyanate, and a novolac-type (modified) phenolic resin.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of rubber components composed of (i) 70.approx.95pts. of a solid rubber selected from natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, and styrene-butadiene copolymer rubber and (ii) 30.approx.5pts. of a liquid diene rubber having functional groups at the molecular terminals or in the molecule, with (B) a masked polyisocyanate and (D) 5.approx.25pts. of a novolac-type phenolic resin and/ or a novolac-type modified phenolic resin. The ratio of the isocyanate equivalent in the component (C) to the functional group equivalent in the component (B) is adjusted to 0.5.approx.2.0.

EFFECT: Excellent breaking properties.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭57-212239

⑫ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和57年(1982)12月27日
C 08 L 7/00		6516-4 J	
B 60 C 1/00		6948-3 D	発明の数 1
C 08 K 5/29		7342-4 J	審査請求 未請求
C 08 L 9/00		6516-4 J	
//(C 08 L 7/00			
61/06 )			
(C 08 L 9/00			
61/06 )			

(全 7 頁)

⑭ タイヤのビードファイラー用ゴム組成物

⑯ 特 願 昭56-95927  
⑰ 出 願 昭56(1981) 6 月23日  
⑱ 発 明 者 水本康博  
          寮野市下大槻410  
⑲ 発 明 者 黒澤雅博  
          平塚市真土2150

⑳ 発 明 者 影山邦夫  
          横浜市戸塚区笠間町1331  
㉑ 発 明 者 館野紀昭  
          横浜市戸塚区下倉田町1479  
㉒ 出 願 人 横浜ゴム株式会社  
          東京都港区新橋5丁目36番11号  
㉓ 代 理 人 弁理士 小川信一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

タイヤのビードファイラー用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの少なくとも1種の固形ゴムと、分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムと、マスタッドポリイソシアネートと、ノボラック型フェノール系樹脂および／又はノボラック型変性フェノール系樹脂とを配合して成り、前記固形ゴムと前記ジエン系液状ゴムとの配合比がゴム分100重量部について $70/30 \sim 95/5$ であり、前記ジエン系液状ゴム中の官能基当量に対する前記マスタッドポリイソシアネートのイソシアネート当量の比が0.5～2.0であり、さらに前記ノボラック型フェノール系樹脂および／又はノボラック型変性フェノール系樹脂の量がゴム分100重量部に対し5～25重量部であることを特徴とするタイヤのビードファイラー用ゴ

ム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は未加硫時の剛性が低いが加硫後の動的弾性率が高く、タイヤ成型作業性に優れているうえに破断物性に優れたタイヤのビードファイラー用ゴム組成物に関する。

従来、ビードファイラー用ゴム組成物の動的弾性率（以下弾性率という）を増大させるためにゴムにカーボンブラック、炭素、熱硬化性樹脂等の配合剤を多量に配合している。

たしかに、ゴムにカーボンブラックを多量に配合することで、ゴム組成物の弾性率を高めることは可能であるが、このゴム組成物は加工工程中でのゴムのまとまり、バンパーミキサーの電力負荷の増大、ロール上での巻き付き状態が極めて悪く、実用に供し難いものである。一方、炭素を多量配合することでゴムの弾性率を高めることが行なわれているが、このゴム組成物は高炭素配合のため押出時に炭素のブルームが激しく、タイヤの成型作業性を阻害させた

り、製品の歩留を低下させる等のため好ましくない。そこで、炭素の多量配合を避け、かつ、カーボンブラックの配合量を実用に供する程度に抑えながらゴムの弾性を増大させる手段として、ノボラック型フェノール系樹脂やノボラック型変性フェノール系樹脂の熱硬化性樹脂を配合する例が多くなっている。

しかしながら、上述のような熱硬化性樹脂とカーボンブラックを併用配したゴム組成物は、混合加工性については混合時の発熱により熱硬化性樹脂が軟化することによつてある程度緩和されるものの室温時の未加硫ゴムの剛性が高く、タイヤの成型作業性が非常に悪いという欠点がある。したがつて、ゴムの本質である自増能力がなくなることと相俟つて、押出物の貼り合せ、折り曲げ作業性が著しく損われるものとなる。

これらの欠点を改良するために、プロセスオイルの増量、ソフトカーボンブラックの使用、あるいは分子鎖に官能基を有しない液状ゴムの使用が挙げられ、これによつてビードファイラ

ゴムの押出加工性、タイヤにおける成型作業性は改良されるもののゴムの弾性あるいは伸びという面では充分でないのが現状である。

本発明はこのような事情にかんがみてなされたもので、加硫後の弾性率、タイヤ成型作業性等の諸性質に優れたタイヤのビードファイラー用ゴム組成物を提供することを目的とする。

このため、本発明のゴム組成物は、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの少なくとも1種の固形ゴムと、分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムとマスクッドポリイソシアネートとノボラック型フェノール系樹脂および/又はノボラック型変性フェノール系樹脂とを配合して成つていて、(1)前記固形ゴムと前記ジエン系液状ゴムとの配合比がゴム分100重量部について70/30～95/5であり、(2)前記ジエン系液状ゴム中の官能基当量に対する前記マスクッドポリイソシアネートのイソシアネート当量の比が0.5～2.0であり、さらに

(3)前記ノボラック型フェノール系樹脂および/又はノボラック型変性フェノール系樹脂の量がゴム分100重量部に対し5～25重量部であることを特徴とする。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明において用いる天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴムは、一般に公知のものであればよい。本発明においては、これらの固形ゴムの少なくとも1種を使用する。

本発明において使用される分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムは、例えば分子末端又は分子内に官能基を有する液状ポリイソブレンゴム、液状ポリブタジエンゴム、液状スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムである。また、官能基としては例えば水酸基、カルボキシル基、エポキシ基などである。この液状ゴムは1種又は2種以上用いることができる。

この分子末端あるいは分子内に官能基を有するジエン系液状ゴムの鎖延長剤あるいは架橋剤として本発明においてはマスクッドポリイソシアネートを使用する。これは同一分子内に2個以上のイソシアネート基を有し、そのイソシアネート基を一時的に不活性にして得られる化合物である。すなわち、ポリイソシアネートは反応性に富むために取扱上かえつて不便なことがあり、このような場合においてイソシアネート基を一時的に保護しておき、必要に応じて再生させ、反応に利用すると有効である。このようにポリイソシアネートをマスクする物質、すなわちマスクング剤としては、例えばフェノール、アルコール、オキシム、ラクタム、有機酸エステル、アミン、アミド、イミド、活性メチレン化合物、酸性亜硫酸ナトリウム、シアニ化水素、ホウ酸などが挙げられる。また、ポリイソシアネートは、例えばテトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、1,3-および1,4-キシレンジイ

ソシアネート等の脂肪族ポリソシアネート、  
 6,6'-ジイソシアネート-1,2-ジメチルシタ  
 ロヘキサン、1-メチルシタロヘキサン-2,4-  
 -および2,6-ジイソシアネート、1,3-およ  
 び1,4-シタロヘキシルジイソシアネート、メ  
 チレンビス(4-シタロヘキシルイソシアネ  
 ート)、イソフオロンジイソシアネート等の脂肪  
 式ポリイソシアネート、2,4-および2,6-  
 -トリレンジイソシアネート、3-タクロ-2,4-  
 -トリレンジイソシアネート、ジフェニル-4,  
 4'-ジイソシアネート、メタおよびパラフェニ  
 レンジイソシアネート、1,4-、1,5-、2,6-  
 -および2,7-ナフタレンジイソシアネート、ジ  
 フェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジ  
 フェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシア  
 ネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシア  
 ネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジ  
 イソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポ  
 リイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネ  
 ートである。

タフドポリイソシアネートと、前記熱硬化性樹  
 脂とを配合して成るものである。この配合に際  
 しては、前記固形ゴムと前記ジエン系液状ゴム  
 との配合比がゴム分100重量部について70/30  
 ~95/5であり、前記ジエン系液状ゴム中の官  
 能基当量に対する前記マスタフドポリイソシア  
 ネートのイソシアネート当量の比が0.5~2.0  
 であり、さらに前記熱硬化性樹脂の量がゴム分  
 100重量部に対し5~25重量部となるよう  
 に夫々の成分を配合しなければならない。この  
 範囲外において配合した場合には目的とするゴ  
 ム組成物を得ることができないので留意すべき  
 である。

なお、本発明は未加硫時には液状ゴムの特性  
 を生かし、ムーニー粘度あるいはグリーン強度  
 を低下させ、加硫時には架橋構造となり得る分  
 子鎖の末端あるいは分子鎖内に官能基を有する  
 液状ゴムと、その鎖延長剤あるいは架橋剤を使  
 用すれば、ノボラック型フェノール樹脂等を多  
 量配合したゴム組成物であつても、未加硫時に

また、本発明においては熱硬化性樹脂として  
 ノボラック型フェノール系樹脂および/又はノ  
 ボラック型変性フェノール系樹脂を使用する。  
 ノボラック型フェノール系樹脂としては、ノボ  
 ラック型フェノール樹脂、ノボラック型クレゾ  
 ール樹脂、ノボラック型レゾルシン樹脂などで  
 あり、一方、ノボラック型変性フェノール系樹  
 脂としてはロジンオイル、トールオイル、カレ  
 ユーオイル、リノール酸、オレイン酸、リノレ  
 イン酸等のオイルで変性したノボラック型フェ  
 ノール系樹脂、またはキシレン、メシチレン等  
 の芳香族炭化水素で変性したノボラック型フェ  
 ノール系樹脂およびニトリルゴム等のゴムで変  
 性したノボラック型フェノール系樹脂などを用  
 いるのが物性上好ましい。なお、ノボラック型  
 フェノール系樹脂とノボラック型変性フェノ  
 ール系樹脂は単独でも2種以上の混合物としても  
 使用できる。

本発明のゴム組成物は前記固形ゴムの少なく  
 とも1種と前記ジエン系液状ゴムと、前記マス

は充分柔かくなり、加工性が改良され、しかも、  
 加硫すると樹脂の硬化だけでなく液状ゴムの有  
 する官能基とイソシアネート基の反応が効果的  
 に起こり、弾性率の増大と伸びの増大がみられ  
 るという鋭意研究の結果の知見に基きなされた  
 のである。

上記のようにして成るゴム組成物には、必要  
 に応じて、熱硬化性樹脂の硬化剤、カーボンブ  
 ラック、硫黄、加硫助剤、老化防止剤、プロセ  
 スオイル、粘着付与剤等をゴム組成物の弾性率、  
 破断伸度、グリーン強度を損わない範囲で配合  
 することができる。

以下に実施例を例示して本発明を具体的に説  
 明するが、実施例における配合成分の割合は重  
 量部を意味する。

#### 実施例

下記の第1表、第2表に示される配合内容で  
 各成分を混合した。この混合はB型バンパリー  
 ミキサー(容量1.7ℓ)で通常どおり混練を実  
 施することにより行ない、得られた各種ゴム組

成物を160℃で30分間プレス加硫して厚さ2mmの加硫ゴムシートを成した。

このゴムシートを用いて、動的弾性率については、本製作所製引張り型動的弾性スペクトロメーターで長さ20mm、幅5mmの短冊状のサンプルに初周波数5Hz伸張させた状態で、周波数20Hz、振幅2%、室温の条件下で測定した。未加硫ゴムの剛性の指標としては厚さ2mmの未加硫ゴムシートをJIS 1号ダンベルに打ち抜いて引張試験を行ない、室温時の25%引張応力を測定したものである。

なお、タイヤ性能を顕著に改良するには、ビードファイラーゴム組成物の上記条件下での動的弾性率として500kg/cm<sup>2</sup>以上であること、伸びが150%以上であること、タイヤの成型作業性を改善するには未加硫ゴムの25%引張応力が15kg/cm<sup>2</sup>以下であることが必要であり、本発明のゴム組成物はこれらの特性を下記のように満足するものである。

表 1 表

(配合内容) phr	比較例					実施例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
天然ゴム	100	90	90	80	75	90	95	80	60	60	50
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
ポリブタジエンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
ポリイソプレンゴム	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
官能基を有しない直鎖ポリブタジエンゴム	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1) 水酸基末端鎖状ポリブタジエンゴム	—	—	10	20	25	10	5	20	10	10	10
カーボンブラック HAF	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
亜鉛粉	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 #1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ノボラック型炭性タレゾール樹脂	15	15	15	3	30	15	15	15	15	15	8
イオウ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 #2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.5	1.5	1.5	0.3	0.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8
2) マスチックポリイソシアネート	—	—	—	7.2	5.4	3.6	1.8	7.2	3.6	3.6	3.6
動的弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	520	460	480	360	930	620	550	660	605	590	520
伸 び (%)	170	115	130	140	100	185	160	210	180	175	190
未加硫ゴムの25%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	16.0	6.5	7.0	5.0	20.5	7.5	9.0	5.0	5.5	6.0	4.5

1) 水酸基当量 1167。 2) フェノールによりマスチックしたMDI、NCO 当量 420。

#1) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノランの重合体。 #2) N-オキソジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド。

表 2

(配合内容) phr	比較例			実施例					
	1	3	6	1	7	8	9	10	11
天然ゴム	100	90	90	90	90	90	80	92	90
1) 水酸基末端液状ポリブタジエンゴム	—	10	10	10	—	—	—	—	10
3) 水酸基末端液状ポリイソプレングム	—	—	—	—	10	—	—	—	—
4) 水酸基末端分子内エポキシ化液状ポリブタジエンゴム	—	—	—	—	—	10	—	—	—
5) カルボキシル基末端液状ポリブタジエンゴム	—	—	—	—	—	—	20	—	—
6) エポキシ基末端液状ポリブタジエンゴム	—	—	—	—	—	—	—	8	—
カーボンブラック HAF	70	70	70	70	70	70	70	70	70
重鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 #1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ノボラック型酸性タレゾール樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15
イオウ	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 #2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
2) マスチッドポリイソシアネート	—	—	8.0	3.6	4.2	3.0	4.2	2.4	—
7) 〃	—	—	—	—	—	—	—	—	1.4
動的弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	520	480	700	520	705	760	690	580	635
伸び (%)	170	130	90	185	180	165	170	155	205
未加硫ゴムの25%引張応力 (kg/cm <sup>2</sup> )	16.0	7.0	8.0	7.5	9.0	10.0	6.0	9.0	7.0

1), 2) は第1表に同じ。 3) 水酸基当量1000。 4) 水酸基当量1400。 5) カルボキシル基当量2000。 6) エポキシ基当量1400。 7) アルコールによりマスチッドしたTDI, NCO 当量160。 #1, #2 は第1表に同じ。

## 第1表について:

通常、ゴムの高弾性率化のため、ゴム工業ではノボラック型フェノール樹脂等を使用するが、タイヤの部位の一つであるビードファイラゴムとしてはそれを多量配合する必要がある。

しかしながら、これらの樹脂を多量に配合するとゴムとの相溶性が悪くなり、さらに樹脂の分子間の凝集力が大きいために未加硫状態のゴムの剛さ、すなわち、25%引張応力が通常のゴム組成物と比べて著しく大きくなる(比較例-1)。

未加硫ゴムの25%引張応力が大きいゴム組成物は、加工という面で不利となる。すなわち、押出時のチューバーあるいはロールの負荷が大きくなり、押出機の口金損傷、ロールキャップの破損という事象が度々起こるばかりでなく、タイヤの成型時の作業スピードが劣り、生産性が悪くなり、さらには、硫黄等のブルームによる製品不良が起こってくる。

そこで、未加硫ゴムの25%引張応力を小さく

するために液状ゴムの使用が考えられるが、分子鎖に官能基を有しない液状ゴムあるいは官能基を有しても鎖延長剤あるいは架橋剤を配合していないゴム組成物においては未加硫ゴムの25%引張応力は小さくなるにもかかわらず、液状ゴム分子1個あたり2本の末端自由鎖を残すことになるため、ゴム弾性に寄与せず、加硫物をもろくし、破断伸びを低下させる(比較例-2, 3)。

実施例1~3に示したように、分子鎖末端に水酸基を有する液状ポリブタジエンゴムの配合量を5, 10, 20重量部と増大してゆくと、未加硫ゴムの25%引張応力の低下はもちろんのこと、弾性率も向上し、伸びも増大してゆく。これは、鎖延長剤あるいは架橋剤すなわちフェノールによつてマスチッドしたポリイソシアネートによつて液状ゴム分子が主鎖延長され、架橋されて、末端自由鎖がなくなり、ゴム網目をつくるために弾性率を高め、伸びを増大させる結果となるからである。

液状ゴムの配合量が5重量部以下であると、未加硫ゴムの25%引張力の面で好ましくなく、30重量部以上になると押出物等を数日放置するとブリードする傾向があるためタイヤの品質上好ましくない。

ノボラック型フェノール樹脂および/またはノボラック型変性フェノール樹脂の配合量は5重量部以下であると弾性率の向上に寄与しなくなる(比較例-4)。

また、25重量部以上になると弾性率は著しく向上するものの、その反作用として例えば上記の液状ゴムを上限値に近い配合量で混合しても未加硫ゴムの25%引張応力が大きくなり、使用に耐えなくなる(比較例-5)。

実施例-4~6は、固形ゴムとして天然ゴムにスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴスをブレンドし、液状ゴムとしては水酸基末端液状ポリブタジエンゴムを使用した場合であるが、いずれも、弾性率、伸び、未加硫ゴムの25%引張応力を満

足するものである。

第2表について：

実施例-7~10は、液状ゴムとして水酸基末端液状ポリイソブレンゴム、水酸基末端分子内エポキシ化液状ポリブタジエンゴム、カルボキシル基末端液状ポリブタジエンゴム、エポキシ基末端液状ポリブタジエンゴスを配合した場合であり、マスカッドポリイソシアネートの配合量は液状ゴム成分中の官能基当量に対するイソシアネート基当量の比が1.0である。

弾性率の増大のもつとも顕著な液状ゴムは、水酸基末端でかつエポキシ化されたポリブタジエンゴムの場合である。これは、エポキシによる剛性が大であるためである。

実施例-11の鎖延長剤あるいは架橋剤は、マスカッドがアルコールの場合のポリイソシアネートであり、本発明の範囲内の当量比であれば同様な効果を示す。

比較例-6は、マスカッドポリイソシアネートを本発明の範囲の当量比以上に配合した場合

であり、弾性率、未加硫ゴムの25%引張応力を満足するものの、伸びを著しく低減する。

つぎに本発明のゴム組成物を、図面に示されるように、タイヤ(タイヤサイズ185SR14)のビードファイラー4に用い、操縦安定性の指標の一つであるコーナリングパワーの測定と室内でのビード部耐久試験を実施した。

この結果を下記第3表に示す。なお、図中、1はカーカスの折返し部先端を、2はタイヤのサイドウォール部を、3はカーカスを、5はビードワイヤーを、6はベルト層を、Rはリムを、R'はリムフランジを夫々表わす。

第3表

タイヤ記号	A	B
ビードファイラーに使用したサンプル	比較例 3	実施例 1
コーナリングパワー	100	135
ビード部耐久試験(室内)	3600 Km	5000 Km 完走

#### 試験条件

コーナリングパワー：内圧 2.2 kg/cm<sup>2</sup>

速度 10 Km/hr

荷重 400 kg

ビード部耐久試験：内圧 2.2 kg/cm<sup>2</sup>

速度 81 Km/hr

荷重 実車の100% 荷重から

開始し、15%/4時間

ステップアップし、最

終的に310%荷重とする。

上記第3表において、コーナリングパワーは記号Aのタイヤを基準(100%)にその向上率をパーセンテージで記した(数値の大きいものが操縦安定性に優れる)。また、ビード部の耐久試験は、ビード部が破壊するまでの走行距離で記したが、5,000 Kmを越えたものは合格とした。これらの結果より、本発明のゴム組成物をビードファイラーとして使用したタイヤBが操縦安定性、耐久性ともに優れていることがわかる。

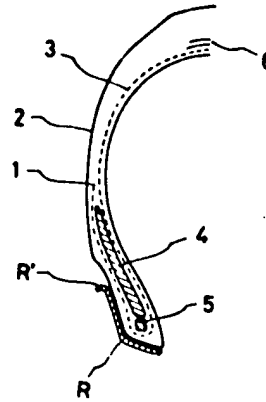
上述したことから明らかなように、本発明の

タイヤのビードファイラー用ゴム組成物は、加硫後は超硬質でありながら被衝物性にも優れ、かつ、未加硫時の剛性が低いのでタイヤの成型作業性を著しく改善していることからタイヤの成型生産性の向上に寄与することは言うまでもなく、タイヤの運動特性の改良やタイヤの軽量化にあたつてすこぶる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

図はタイヤの部分横断面図である。

1…カーカスの折返し部先端、2…タイヤのサイドウォール部、3…カーカス、4…ビードファイラー、5…ビードワイヤー、6…ベルト層、R…リム、R'…リムフランジ。



代理人 弁理士 小 川 慎 一  
弁理士 野 口 賢 照  
弁理士 斎 下 和 彦



PTO 98-3196

Japan, Kokai  
57-212239

TIRE BEAD FILLER RUBBER COMPOSITION  
[Taiya no Bido Fira Yo Gomu Seseibutsu]

Yasuhiro Minamoto, Masahiro Kurosawa, Kunio Kageyama,  
and Noriaki Dateno

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D. C. June 1998

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan

Document No. : 57-212239

Document Type : Kokai

Language : Japanese

Inventors : Yasuhiro Minamoto,  
Masahiro Kurosawa, Kunio  
Kageyama, and Noriaki  
Dateno

Applicant : Yokohama Rubber Co., Ltd.

IPC : C 08 L 7/00  
B 60 C 1/00  
C 08 K 5/29  
C 08 L 9/00  
// (C 08 L 7/00  
61/06)  
(C 08 L 9/00  
61/06)

Application Date : June 23, 1981

Publication Date : December 27, 1982

Foreign Language Title : Taiya no Bido Fira Yo  
Gomu Seseibutsu

English Title : TIRE BEAD FILLER RUBBER  
COMPOSITION

1. Title of the Invention: TIRE BEAD FILLER RUBBER COMPOSITION

2. Claim

A tire bead filler rubber composition which is obtained by mixing at least one type of solid rubber selected from among natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, and a styrene-butadiene copolymer rubber with a liquid diene rubber which possesses a functional group at the molecule terminal or within the molecule, a masked polyisocyanate, and a novolak phenol resin and/or a novolak modified phenol resin, wherein the mixing ratio between said solid rubber and said liquid diene rubber ranges from 70/30 to 95/5 with regard to 100 parts by weight of the rubber content, wherein the ratio of the isocyanate equivalent of said masked polyisocyanate with respect to the functional group equivalent within said liquid diene rubber ranges from 0.5 to 2.0, and wherein the mixing ratio of said novolak phenol resin and/or novolak modified phenol resin with respect to 100 parts by weight of the rubber content ranges from 5 to 25 parts by weight.

3. Detailed explanation of the invention

The present invention concerns a tire bead filler rubber composition which exhibits a low rigidity in a non-vulcanized state, which exhibits a high dynamic elasticity in a vulcanized state, and which exhibits an excellent tire molding operative efficiency as well as excellent fracture-resistant physical

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

properties.

Attempts have heretofore been made to increase the dynamic elasticity (hereafter referred to simply as the "elasticity") of a bead filler rubber composition by mixing large quantities of additives such as sulfur, thermocurable resin, etc. with a rubber.

The elasticity of a rubber composition can indeed be upgraded by mixing a large quantity of carbon black with a rubber, but such a rubber composition is difficult to use for practical purposes for various reasons (e.g., clustering of the rubber during a processing operation, electrical power load gain for a Banbury mixer, extremely inferior wound state on a roll, etc.). Attempts are also been made to upgrade the elasticity of a rubber by mixing a large quantity of sulfur. Due to the high sulfur content, however, such a rubber composition is accompanied by a conspicuous blooming of sulfur during an extrusion operation, which is undesirable in that it hinders a tire molding operation and that it decreases the product yield. As far as mechanisms for upgrading the rubber 2 elasticity without mixing a large quantity of sulfur while the mixing ratio of carbon black is being limited to a practically permissible level are concerned, therefore, it has become increasingly more common to mix thermocurable resins such as novolak phenol resins, novolak modified phenol resins, etc.

The mixing processibility of a rubber composition with which the aforementioned thermocurable resin and carbon black have been jointly mixed is somewhat alleviated [sic: Presumably "improved"] based on the curing of the thermocurable resin by the heat

generated during the mixing operation. The rigidity of a non-vulcanized rubber at room temperature, however, is inferior, and accordingly, the tire molding efficiency is extremely inferior. In addition to the loss of the spontaneous adhesion capacity intrinsic to the rubber, therefore, the efficiencies for pasting and bending the extruded product significantly diminish.

Attempts have been made to enlarge the quantity of a mixed process oil, to use a soft carbon black, or to use a liquid rubber which possesses no functional group in its molecule chain for alleviating these shortcomings. Although the bead filler rubber extrusion processibility and tire molding efficiency may be improved by such measures, the elasticity and elongation of the rubber are less than satisfactory.

The objective of the present invention, which has been proposed against the foregoing backdrop, is to provide a tire bead filler rubber composition with various excellent properties (e.g., elasticity in a vulcanized state, tire molding efficiency, etc.).

The rubber composition of the present invention, therefore, is obtained by mixing at least one type of solid rubber selected from among natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, and a styrene-butadiene copolymer rubber with a liquid diene rubber which possesses a functional group at the molecule terminal or within the molecule, a masked polyisocyanate, and a novolak phenol resin and/or a novolak modified phenol resin, whereas (1) the mixing ratio between said solid rubber and said liquid diene rubber ranges from 70/30 to 95/5 with regard to 100 parts by weight of the

rubber content, whereas (2) the ratio of the isocyanate equivalent of said masked polyisocyanate with respect to the functional group equivalent within said liquid diene rubber ranges from 0.5 to 2.0, whereas (3) the mixing ratio of said novolak phenol resin and/or novolak modified phenol resin with respect to 100 parts by weight of the rubber content ranges from 5 to 25 parts by weight.

In the following, the constitution of the present invention will be explained in detail.

Conventionally-known ones can generally be employed as the natural rubber, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, or a styrene-butadiene copolymer rubber employed in the present invention. At least one type of these solid rubbers is employed in the present invention.

Concrete examples of the liquid diene rubbers employed in the present invention, which possess functional groups at the molecule terminals or within their molecules, include a liquid polyisoprene rubber, liquid polybutadiene rubber, liquid styrene-butadiene copolymer rubber, and a liquid acrylonitrile-butadiene copolymer rubber which possess functional groups at the molecule terminals or within their molecules. Concrete examples of applicable functional groups include a hydroxyl group, carboxyl group, epoxy group, etc. One, two, or more types of these liquid rubbers may be employed.

As far as the present invention is concerned, a masked polyisocyanate is employed as a chain extending agent or cross-linking agent for this liquid diene rubber which possesses a functional group at the molecule terminal or within the molecule.

It is a compound which possesses two or more intramolecular isocyanato groups, and it is obtained by temporarily deactivating said isocyanato groups. In other words, polyisocyanates tend to be inconvenient to handle due to their high reactivities, and in such a case, it is effective to temporarily protect the isocyanato groups and to regenerate them for reaction purposes whenever necessary. Concrete examples of such substances which are capable of masking polyisocyanates, namely masking agents, include phenols, alcohols, oximes, lactams, organic acid esters, amines, amides, imides, active methylene compounds, acidic sodium sulfite, hydrogen cyanide, boric acid, etc. Concrete examples of polyisocyanates include aliphatic polyisocyanates (e.g., tetramethylene 1,4-diisocyanate, hexamethylene 1,6-diisocyanate, 1,3- and 1,4-xylene diisocyanate, etc.), alicyclic polyisocyanates (e.g.,  $\omega,\omega'$ - 2 diisocyanato-1,2-dimethylcyclohexane, 1-methylcyclohexane 2,4- and 2,5-diisocyanate, 1,3- and 1,4-cyclohexyl diisocyanate, methylenebis(4-cyclohexyl isocyanate), isophorone diisocyanate, etc.), and aromatic polyisocyanates (e.g., 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate, 5-chloro-2,4-toluylene diisocyanate, diphenyl 4,4'-diisocyanate, m- and p-phenylene diisocyanate, 1,4-, 1,5-, 2,6-, and 2,7-naphthalene diisocyanate, diphenylmethane 4,4'-diisocyanate, diphenyldimethylmethane 4,4'-diisocyanate, diphenyl ether 4,4'-diisocyanate, 3,5'-dimethyldiphenyl 4,4'-diisocyanate, polymethylene polyphenyl polyisocyanate, etc.).

Novolak phenol resins and/or novolak modified phenol resins, furthermore, are employed as thermocurable resins in the present

invention. Concrete examples of the novolak phenol resins include a novolak phenol resin, novolak cresol resin, novolak resorcinol resin, etc., whereas novolak phenol resins which have been modified with oils (e.g., rosin oil, tall oil, cashew oil, linolic acid, oleic acid, linoleic acid, etc.), novolak phenol resins which have been modified with aromatic hydrocarbons (e.g., xylene, mesitylene, etc.), novolak phenol resins which have been modified with rubbers (e.g., nitrile rubber, etc.), etc. are desirable as novolak modified phenol resins in consideration of their physical properties. The novolak phenol resin and the novolak modified phenol resin may be employed alone or as mixtures of two or more types.

The rubber composition of the present invention is obtained by mixing at least one type of the aforementioned solid rubbers with the aforementioned liquid diene rubber(s), the aforementioned masked polyisocyanate(s), and the aforementioned thermocurable resin(s). In a case where these components are mixed, the respective components must be mixed in such a way that the mixing ratio between said solid rubber and said liquid diene rubber will range from 70/30 to 95/5 with regard to 100 parts by weight of the rubber content, that the ratio of the isocyanate equivalent of said masked polyisocyanate with respect to the functional group equivalent within said liquid diene rubber will range from 0.5 to 2.0, and that the mixing ratio of said novolak phenol resin and/or novolak modified phenol resin with respect to 100 parts by weight of the rubber content will range from 5 to 25 parts by weight. It



should be noted that, if the mixing ratios deviate from these ranges, it becomes impossible to obtain the objective rubber composition.

The present invention is based on the following insights, which were obtained as a result of extensive research: If a liquid rubber which possesses a functional group in the molecule chain terminal or within the molecule chain, which is capable of lowering the Mooney viscosity or green strength in a non-vulcanized state, and which yields a cross-linked structure as a result of vulcanization based on the uniqueness of the liquid rubber is used in combination with its chain extending agent or cross-linking agent, a rubber composition with which a large quantity of a novolak phenol resin, etc. has been mixed can be sufficiently softened in a non-vulcanized state, accompanied by an improved processibility; in a case where it is vulcanized, furthermore, not only is the resin cured, but the functional group possessed by the liquid rubber can also be effectively reacted with the isocyanato group, as a result of which both the elasticity and elongation increase.

If necessary, furthermore, it is also possible to mix thermocurable resin curing agents, carbon black, sulfur, auxiliary vulcanizing agents, antiaging agents, process oils, tackifiers, etc. with the rubber composition constituted by the aforementioned components to the extent that they do not adversely affect the elasticity, fracture elongation, and green strength of the rubber composition.

In the following, the present invention will be concretely explained with reference to application examples. The mixing ratios of the mixing components in these application examples are expressed by "parts by weight."

#### Application Examples

The components shown in Tables I and II were respectively mixed at the corresponding mixing ratio. The present mixing operation was routinely performed by using a B-type Banbury mixer (content volume: 1.7 L), and after the resulting composition had subsequently been press-vulcanized at 160°C over a 20-min. 4 period, a vulcanized rubber sheet with a thickness of 2 mm was obtained.

The dynamic elasticity of this rubber sheet was measured according to the following procedures: A rectangular sample with a length of 20 mm and a width of 5 mm was stretched at an initial strain of 5% by using a tensile elastic spectrometer (manufactured by Iwamoto Mfg. Co.), and measurements were carried out at a frequency of 20 Hz at a thermal strain of 2% at room temperature. As a rigidity parameter for the non-vulcanized rubber, a JIS No. 1 dumbbell was punched out from a non-vulcanized rubber sheet with a thickness of 2 mm, and its 25% tensile stress at room temperature was measured in a tensile test.

In order to improve the tire performances conspicuously, it is necessary that the dynamic elasticity of the bead filler rubber composition under the aforementioned conditions be at least 500 kg/cm<sup>2</sup> and that its elongation be at least 150%, whereas in order

to improve the tire molding efficiency, it is necessary that the 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber be 15 kg/cm<sup>2</sup> or below. These performance requirements are met by the rubber compositions of the present invention, as the following results indicate.

Table I

[(1): Comparative Example; (2): Application Example; (3): Mixing contents; (4): Natural rubber; (5): Styrene-butadiene copolymer rubber; (6): Polybutadiene rubber; (7): Polyisoprene rubber; (8): Liquid polybutadiene rubber which possesses no functional group; (9): Hydroxyl group-terminated liquid polybutadiene rubber; (10): Carbon black HAF; (11): Zinc white; (12): Stearic acid; (13): Antiageing agent; (14): Oil; (15): Novolak modified cresol resin; (16): Sulfur; (17): Vulcanization accelerator; (18): Hexamethylenetetramine; (19): Masked polyisocyanate; (20): Dynamic elasticity; (21): Elongation; (22): 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber; (\*1): Hydroxyl equivalent: 1167; (\*2): MDI masked by phenol (NCO equivalent: 420); (\*\*1): Polymerization product of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline; (\*\*2): N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide]

第 1 表

3 (配合内容) phr	I 比 較 例					II 実 験 例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
天 然 ゴ ム 4	100	90	90	80	75	90	95	80	60	60	50
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム 5	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
ポリブタジエンゴム 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—
ポリイソプレンゴム 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40
官能基を有しない液体ポリブタジエンゴム 8	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1) 水酸基末端液体ポリブタジエンゴム 9	—	—	10	20	25	10	5	20	10	10	10
カーボンブラック HAF 10	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
亜 鉛 11	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸 12	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 (*1) 13	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オ イ ル 14	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ノボラック型変性クレゾール樹脂 15	15	15	15	5	30	15	15	15	15	15	8
イ ソ フ 16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 (*2) 17	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン 18	1.5	1.5	1.5	0.3	0.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8
2) マスクドポリイソシアネート 19	—	—	—	7.2	5.4	3.6	1.8	7.2	3.6	3.6	3.6
動的弾性率 ( $\text{kg/cm}^2$ ) 20	520	460	480	360	530	620	560	660	605	590	520
伸 び ( % ) 21	170	115	120	140	100	185	160	210	180	175	190
未加硫ゴムの 25% 張力 ( $\text{kg/cm}^2$ ) 22	16.0	6.5	7.0	5.0	20.5	7.5	9.0	5.0	5.5	6.0	4.5

(※1) 水酸基当量 1167。(※2) フェノールによりマスクした MDI, NCO 当量 420。

(※\*1) 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体。(※\*2) N-オキシジエチレン-2-ベンゾ-アゾールスルフェナミド。

Table II

/5

[(1): Comparative Example; (2): Application Example; (3): Mixing contents; (4): Natural rubber; (5): Hydroxyl group-terminated liquid polybutadiene rubber; (6): Hydroxyl group-terminated liquid polyisoprene rubber; (7): Hydroxyl group-terminated, intramolecularly epoxylated liquid polybutadiene rubber; (8): Carboxyl group-terminated liquid polybutadiene rubber; (9): Epoxy group-terminated liquid polybutadiene rubber; (10): Carbon black HAF; (11): Zinc white; (12): Stearic acid; (13): Antiageing agent; (14): Oil; (15): Novolak modified cresol resin; (16): Sulfur; (17): Vulcanization accelerator; (18): Hexamethylenetetramine; (19): Masked polyisocyanate; (20): Dynamic elasticity; (21): Elongation; (22): 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber; (\*1) and (\*2): Same as in Table I; (\*3): Hydroxyl equivalent: 1000; (\*4): Hydroxyl equivalent: 1400; (\*5): Carboxyl equivalent: 2,000; (\*6): Epoxy equivalent: 1400; (\*7): TDI masked by alcohol (NCO equivalent: 160); (\*\*1) and (\*\*2): Same as in Table I]

3 (配合内容) %	比較例			実施例					
	1	3	6	1	7	8	9	10	11
天然ゴム 4	100	90	90	90	90	90	80	92	90
1) 水酸基末端液状ポリブタジエンゴム 5	—	10	10	10	—	—	—	—	10
3) 水酸基末端液状ポリイソプレンゴム 6	—	—	—	—	10	—	—	—	—
4) 水酸基末端分子内エポキシ化液状ポリブタジエンゴム 7	—	—	—	—	—	10	—	—	—
5) カルボキシル基末端液状ポリブタジエンゴム 8	—	—	—	—	—	—	20	—	—
6) エポキシ基末端液状ポリブタジエンゴム 9	—	—	—	—	—	—	—	8	—
カーボンブラック HAF 10	70	70	70	70	70	70	70	70	70
亜鉛華 11	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸 12	3	3	3	3	3	3	3	3	3
老化防止剤 13	1	1	1	1	1	1	1	1	1
オイル 14	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ノボラック型変性クレゾール樹脂 15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
イソチアゾロン 16	4	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 2 17	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ヘキサメチレンテトラミン 18	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
2) マスクドポリイソシアナート 19	—	—	8.0	3.6	4.2	3.0	4.2	2.4	—
7)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.4
動的弾性率 ( $\text{kg/cm}^2$ ) 20	520	480	700	620	705	760	690	580	635
伸び (%) 21	170	130	90	185	180	165	170	155	205
未加硫ゴムの25%引張応力 ( $\text{kg/cm}^2$ ) 22	16.0	7.0	8.0	7.5	9.0	10.0	6.0	9.0	7.0

(※1) (※2) は表 I 頁に同じ。(※3) 水酸基当量 1000。(※4) 水酸基当量 1400。(※5) カルボキシル基当量 2000。(※6) エポキシ基当量 1400。(※7) アルコールによりマスクした TDI, NCO 当量 160。(※8) (※9) は表 I 頁に同じ。

### In Table I

Novolak phenol resins, etc. are commonly used in the rubber industries for upgrading the rubber elasticity, and it is necessary to mix them in large quantity for a bead filler rubber, which constitutes one of tire positions.

In a case where such a resin is mixed in large quantity, however, the miscibility with the rubber deteriorates, and due to the high intermolecular cohesive force of the resin, furthermore, the rigidity of the rubber in a non-vulcanized state, namely its 25% tensile stress, significantly increases in comparison with an ordinary rubber composition (Comparative Example 1).

In a case where the 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber is high, it is disadvantageous from the standpoint of processing the rubber composition. In other words, the load of a tuber or roll increases during an extrusion operation, as a result of which extruder nozzle damages, roll cap fractures, etc. are often incurred. Moreover, the speed of the tire molding operation diminishes, accompanied by an inferior productivity, and furthermore, product defects are incurred due to the blooming of sulfur, etc.

The use of a liquid rubber is conceivable for lowering the 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber. In the case of a liquid rubber which possesses no functional group in its molecule chain or a rubber composition which possesses a functional group but with which neither a chain extending agent nor a cross-linking agent has been mixed, the 25% tensile stress of the non-vulcanized

rubber diminishes, but since two free terminal chains remain with respect to a single liquid rubber molecule, no contributions are made to the rubber elasticity, and the fracture elongation diminishes due to the embrittlement of the vulcanized product (Comparative Examples 2 and 3).

As Application Examples 1 through 3 indicate, in a case where the mixing ratio of a liquid polybutadiene rubber which possesses a hydroxyl group at the molecule chain terminal is enlarged from 5 to 10 and then 20 parts by weight, not only does the 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber diminish, but the elasticity and elongation are also upgraded. The principal chain of the liquid rubber molecule is elongated and cross-linked by the chain extending agent or cross-linking agent, namely the polyisocyanate which has been masked by a phenol, and since the free terminal chains are eradicated, a rubber mesh is generated, and as a result, both the elasticity and elongation are upgraded.

In a case where the mixing ratio of the liquid rubber is ~~5~~ lower than 5 parts by weight, it is undesirable in consideration of the 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber, whereas in a case where it exceeds 30 parts by weight, it is undesirable in consideration of the tire quantity in that a bleedout tends to be observed in a case where the extruded product, etc. are left unattended for several days.

In a case where the mixing ratio of the novolak phenol resin and/or novolak modified phenol resin is lower than 5 parts by weight, no contribution is made to the improvement of the

elasticity (Comparative Example 4).

In a case where it exceeds 25 parts by weight, the elasticity is significantly improved, but as a countereffect, the 25% tensile stress increases even if the aforementioned liquid rubber is mixed at a ratio close to the uppermost limit, and as a result, the composition becomes unusable (Comparative Example 5).

Application Examples 4 through 6 pertain to cases where a styrene-butadiene copolymer rubber, a polybutadiene rubber, and a polyisoprene rubber were respectively blended with a natural rubber, which served as a solid rubber, and where a hydroxyl group-terminated liquid polybutadiene rubber was each employed as a liquid rubber. In each case, the elasticity, elongation, and 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber were satisfactory.

In Table II

Application Examples 7 through 10 pertain to cases where a hydroxyl group-terminated liquid polyisoprene rubber, a hydroxyl group-terminated, intramolecularly epoxylated liquid polybutadiene rubber, a carboxyl group-terminated liquid polybutadiene rubber, and an epoxy group-terminated liquid polybutadiene rubber were respectively employed as liquid rubbers, and as for the mixing ratio of the masked polyisocyanate, the ratio of the isocyanato group equivalent with respect to the functional group equivalent within the liquid rubber component was designated at 1.0.

The liquid rubber which was characterized by the most conspicuous elasticity gain was the hydroxyl group-terminated and epoxylated polybutadiene rubber. This is attributed to the high



rigidity of the epoxy block.

The chain extending agent or cross-linking agent in Application Example 11 is a polyisocyanate in a case where an alcohol is employed as a masking agent, and similar effects are exhibited within the equivalent ratio range of the present invention.

Comparative Example 6 pertains to a case where the mixing ratio of the masked polyisocyanate exceeds the equivalent ratio range of the present invention. The elongation significantly diminishes, although the elasticity and the 25% tensile stress of the non-vulcanized rubber are satisfactory.

Next, as the figure indicates, the rubber composition of the present invention was employed as the bead filler (4) for a tire (tire size: 185 SR 14), and the cornering power, which is a parameter for the operation stability, was measured; moreover, a bead unit endurance test was conducted indoors.

The results are summarized in Table III below. In the figure, the notations denote the following: (1): Front end of the folded segment of a carcass; (2): Tire side wall unit; (3): Carcass; (5): Bead wire; (6): Belt layer; (R): Rim; (R'): Rim flange.

Table III

[(1): Tire notation; (2): Sample No. used for the bead filler; (3): Cornering power; (4): Bead unit endurance test (indoors); (5): Comparative Example; (6): Application Example; (7): Completion]

第 3 表

① タイヤ記号	A	B
② ビードファイラーに使用したサンプル No.	比較例 ⑤ 3	⑥ 実施例 1
③ コーナリングパワー	100	135
ビード部耐久試験 (室内) ④	3600 Km	5000 Km ⑦ 完走

### Test conditions

Cornering power: Inner pressure: 2.2 kg/cm<sup>2</sup>; velocity: 10 km/hr; load: 400 kg.

Bead unit endurance test: Inner pressure: 2.2 kg/cm<sup>2</sup>; velocity: 81 km/hr; load: Stepped up from the initial 100% load of an actual vehicle at a rate of 15%/4 hours, and an eventual load of 310% was achieved.

In Table III shown above, the cornering power is expressed by the percentile improvement ratio in relation to the standard (100%) of the tire corresponding to the notation A (a higher value signifies a superior operation stability), whereas the travelling distance leading to the destruction of the bead unit was recorded in the bead unit endurance test. Those which surpassed 5,000 kg were judged as being passable. These results indicate that both the operation stability and endurance of the tire B, in which the rubber composition of the present invention is employed as a bead filler, are excellent.

As has been clearly shown above, the tire bead filler rubber composition of the present invention exhibits excellent fracture-resistant properties in a vulcanized state despite its supreme hardness, and since the rigidity in a non-vulcanized state is low, the tire molding efficiency is significantly improved. Thus, it obviously contributes to an improvement of the tire molding productivity, and superb effects are also exhibited in improving the motion profile of the tire and for reducing the tire weight.

#### 4. Brief explanation of the figure

The figure is a diagram which shows a partial lateral cross-sectional view of a tire.

(1): Front end of the folded segment of a carcass; (2): Tire side wall unit; (3): Carcass; (5): Bead wire; (6): Belt layer; (R): Rim; (R'): Rim flange.

